

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-109821

⑤Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

④公開 昭和62年(1987)5月21日

C 08 G 61/12

NLJ

2102-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑬発明の名称 複素五員環式化合物重合体組成物の製造方法

⑭特 願 昭60-248986

⑮出 願 昭60(1985)11月8日

⑯発 明 者 杉 本 隆 一 和泉市弥生町3-1-5-202

⑰発 明 者 武 田 淳 子 富田林市別井94

⑱発 明 者 浅 沼 正 高石市取石3-4-1-133

⑲出 願 人 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

明 細 書

1. 発明の名称

複素五員環式化合物重合体組成物の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 複素五員環式化合物を含浸吸着した無機化合物を、酸化剤を溶解した溶液中で処理することを特徴とする複素五員環式化合物重合体組成物の製造方法

2. 複素五員環式化合物が、フラン、チオフェン、セレンフェン、テルロフェンまたはこれらの誘導体である特許請求の範囲第1項記載の複素五員環式化合物重合体組成物の製造方法

3. 酸化剤が無水塩化第二鉄および/または無水塩化モリブデンである特許請求の範囲第2項記載の複素五員環式化合物重合体組成物の製造方法

4. 酸化剤の溶媒が実質的に無水のハロゲン化炭化水素またはニトロ化炭化水素である特許請求の範囲第2項記載の複素五員環式化合物重合体組成物の製造方法

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は複素五員環式化合物重合体組成物を製造する方法に関する。詳しくは、無機化合物粒子上に複素五員環式化合物重合体を担持した組成物の製造方法に関する。

(従来技術)

複素五員環式化合物は酸化剤で重合体を生成することは知られている。例えば、ピロールやその誘導体は、無機酸、塩化鉄、ベンゾキノン、オゾンなどにより重合体となる(アドバンシス オブ ヘテロサイクリックケミストリ 15巻 67ページ 1973年など)。また、ピロール以外の複素五員環式化合物、例えば、フランやチオフェンなども酸により重合体となることが知られている。

(発明が解決しようとする問題点)

しかしながら、こうして得られる複素五員環式化合物重合体は不溶不融で成形が困難である上、嵩比重が小さく、取り扱いが困難であるという問題がある。さらに無機酸を用いて得られる重合体

は電気伝導度が低く、導電性などの機能性を持たせるためにはもう少し電気伝導性を良くする必要がある。これに対して、特定の粒子状担体の存在下に複素五員環式化合物を電解重合する方法がある(特開昭 59-168010)。この場合、特別な装置および電解質を必要とする問題があった。

本発明の目的はこれらの問題を解決した複素五員環式化合物重合体組成物の製造方法を提供することにある。

(問題点を解決する為の手段)

本発明者らはこれらの問題を解決した電気伝導性の良好な複素五員環式化合物重合体組成物を製造する方法について鋭意検討した結果、特定の方法を採用することにより、簡便に安価に無機化合物粒子上に複素五員環式化合物重合体を担持した組成物が得られることを見出し、本発明を完成した。

すなわち、本発明は、複素五員環式化合物を含浸吸着した無機化合物を、酸化剤を溶解した溶液中で処理することを経験とする複素五員環式化合物

これらの複素五員環式化合物を上記の無機化合物粒子上に含浸せしめる方法としては、複素五員環式化合物と無機化合物粒子を共粉砕する方法、複素五員環式化合物溶液中に無機化合物粒子を分散混合する方法あるいは複素五員環式化合物蒸気下に無機化合物粒子を分散して吸着する方法などがあげられる。

複素五員環式化合物と無機化合物粒子の量比については特に制限はないが、通常、無機化合物に対し 0.001~0.5重量比が好ましい。

本発明において使用する酸化剤としては無水塩化第二鉄あるいは無水 5 塩化モリブデンが好ましい。

これらの酸化剤を溶解する溶媒としては酸化剤を溶解しても酸化剤と反応しないことが必要であり、例えば、好ましいものとして無水のハロゲン化炭化水素やニトロ化炭化水素があげられる。

複素五員環式化合物を含浸せしめた無機化合物粒子と酸化剤を接触させるには、酸化剤を溶解した溶媒に複素五員環式化合物を含浸せしめた無機

物重合体組成物の製造方法である。

本発明において担体となる無機化合物粒子としては特に制限はなく、どのようなものでも良い。例えば、酸化マグネシウム、アルミナ、シリカ、酸化亜鉛、酸化鉄、酸化チタン、酸化バリウムなどの酸化物、カーボンブラック、グラファイトおよびこれらの混合物が使用できる。これらは必要に応じて加熱処理して結晶水や付着水を除去して使用される。

これらの無機化合物の形状については特に制限はない。樹脂のフィラーとして使用する場合はその粒子径が $100\mu\text{m}$ 以下のものが、流動床あるいは固定床用触媒として使用する場合は $100\mu\text{m}$ ~ 10mm 程度のものが好ましい。また、カーボンファイバーやアルミナ繊維のようなものではファイバーのままあるいはシートにして用いてもよい。

本発明において用いる複素五員環式化合物は、フラン、チオフェン、セレンフェン、テルロフェンなどの酸素族元素を含む複素五員環式化合物およびこれらの誘導体である。

化合物粒子を浸すだけでよい。なお、反応時間や反応温度は複素五員環式化合物種類および反応条件により適宜決定すればよい。

(実施例)

以下、実施例により本発明を説明する。

実施例 1

タルク粉末(日本タルク製 グレードMS) 10g とチオフェン 1ml を共粉砕したものを、無水塩化第二鉄 8g をクロロホルム 100ml に溶解した溶液に入れて室温で 3 時間反応した。その後濾過し、エタノールで洗浄した。次いで、ソックスレー抽出器でエタノールおよびクロロホルム可溶性成分を除去した後乾燥し秤量した。得られたポリレチオフェン含有タルク粉末はポリレチオフェン 0.8g を含むものであった。

このものを $500\text{kg}/\text{cm}^2$ でプレス成形してタブレット状にしたものおよびこれにヨウ素をドーピングしたものの電気伝導度(2端子法)を測定したところ、それぞれ $10^{-5}\text{s}/\text{cm}$ および $0.8\text{s}/\text{cm}$ であった。

実施例 2. 3

無機化合物として、カーボンブラック（実施例 2）、チタン白（実施例 3）を用いる外は実施例 1 を繰り返した。

得られた組成物タブレットにヨウ素をドーピングしたものの電気伝導度はそれぞれ 23 s/cm および 0.2 s/cm であった。

実施例 4

無機化合物としてマイカの粉末（神クラレ製 スズライトマイカ 150 S）および複素五員環式化合物としてセレンOFエンを用いる外は実施例 1 を繰り返した。ポリチオフェンの生成量は 0.8 g であった。

また、得られた組成物を 500 kg/cm^2 でプレス成形してタブレット状にしたものおよびこれにヨウ素をドーピングしたものの電気伝導度はそれぞれ 10^{-11} s/cm および 10^{-8} s/cm であった。

（発明の効果）

本発明により得られる組成物は、導電性のフィラーとして無機化合物粒子の機械的強度と複素五

員環式化合物重合体の導電性を合わせ持つ複合体として利用可能であり、また、酸化剤を除去しあるいは除去することなく複素五員環式化合物重合体の触媒効果を利用した担体触媒として電池用活性物質などにももちいることができ、その産業上の利用価値は大きい。

特許出願人 三井東圧化学株式会社

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-109821

(43)Date of publication of application : 21.05.1987

(51)Int.Cl.

C08G 61/12

(21)Application number : 60-248986

(71)Applicant : MITSUI TOATSU CHEM INC

(22)Date of filing : 08.11.1985

(72)Inventor : SUGIMOTO RYUICHI

TAKEDA JUNKO

ASANUMA TADASHI

(54) PRODUCTION OF HETEROCYCLIC FIVE-MEMBERED RING COMPOUND POLYMER COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the titled polymer composition useful as an electrically conductive filler or solid catalyst, by treating an inorganic compound in which a heterocyclic five-membered ring compound is impregnated or adsorbed in a solution containing a dissolved oxidizing agent.

CONSTITUTION: An inorganic compound, e.g. MgO, alumina or carbon black, in which a heterocyclic five-membered ring compound, preferably furan, thiophene, selenophene or tellurophene is impregnated or adsorbed is treated in a solution containing a dissolved oxidizing agent, preferably anhydrous ferric chloride and/or anhydrous molybdenum chloride to afford the aimed composition. An anhydrous halogenated hydrocarbon, nitrated hydrocarbon, etc., may be preferred for a solvent.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☒ FADED TEXT OR DRAWING

☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.